



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 123 417**

⑫ Número de solicitud: 009600941

⑬ Int. Cl.<sup>6</sup>: C22B 15/00

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **25.04.1996**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.1999**

Fecha de concesión: **25.06.1999**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.1999**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.12.1999**

⑲ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano 117  
28006 Madrid, ES  
Universidad de Santiago de Chile**

⑳ Inventor/es: **Algualcil Priego, Francisco José;  
Magne Ortega, Luis y  
Cobo Gúzman, Antonio**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de minerales sulfurados.**

㉓ Resumen:  
Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de minerales sulfurados.  
Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de minerales sulfurados mediante una activación o curado de los mismos con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, una lixiviación del material, obtenido en la etapa anterior, con agua a un pH determinado y recuperación del cobre de la disolución mediante extracción con disolventes.

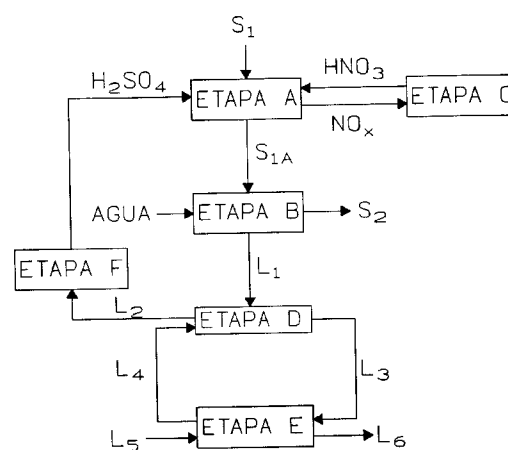


FIGURA UNICA

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 – 28036 Madrid

ES 2 123 417 B1

## DESCRIPCION

Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de minerales sulfurados.

### Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en los sectores de la tecnología química y la tecnología de materiales.

### Estado de la técnica

La producción de cobre proviene principalmente del tratamiento de especies minerales de carácter sulfurado, de las que la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) constituye uno de los minerales cupríferos explotados más importantes del inundo, siendo sus concentrados tratados a través de procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, estos procesos dadas sus características, producen una gran interacción con el medio ambiente en lo que se refiere a la emisión de elementos contaminantes. Esto ha hecho que en los últimos tiempos los procesos hidrometalúrgicos surgan como una alternativa real para el tratamiento de estas especies sulfuradas de cobre, pese a que, por ejemplo, la calcopirita sea el sulfuro de cobre más refractario a los procesos hidrometalúrgicos y solamente la lixiviación bajo condiciones fuertemente oxidantes logre disolverlas con determinadas condiciones de tratamiento.

La presente invención emplea como medio lixivante el agua, previamente el material de partida se ha activado o curado con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico en las proporciones y tiempos adecuados. Este tipo de tratamiento tiene la ventaja de que se obtienen disoluciones cupríferas que permiten su tratamiento mediante la secuencia extracción con disolventes-electrolisis, obteniéndose como producto final cátodos de cobre (producto más valiosos) de igual o mejor calidad que en la refinación tradicional.

### Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para la recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados de este metal, como la calcopirita, mediante una lixiviación con agua. Previamente a esta operación, el material de partida se ha activado o curado con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, que permite la oxidación de las especies metálicas sulfuradas a especies sulfatadas, y separación del cobre de la disolución fértil, obtenida en la etapa de lixiviación, mediante una etapa de extracción con disolventes con agentes de extracción de tipo ácido. El cobre que ha pasado a la fase orgánica se reextrae de la misma aprovechando el electrolito de retorno proveniente de la operación de electroobtención del metal.

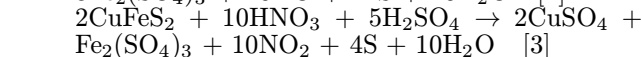
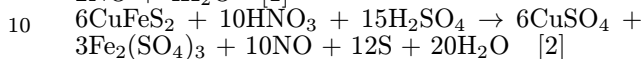
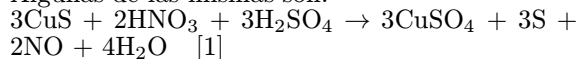
El procedimiento hidrometalúrgico está constituido por un conjunto de etapas que unidas consiguen la adecuada recuperación del cobre. El primer bloque de etapas consigue la solubilización del cobre, contenido en la especie mineralógica sulfurada, en forma del sulfato del metal. En el segundo bloque de etapas se lleva a cabo el tratamiento de la disolución fértil, recuperándose el cobre disuelto en forma de cátodos del metal.

### Descripción detallada de la invención

En la presente invención se aprovecha no solo el posible efecto lixivante de los ácidos sulfúrico y nítrico, sino también el carácter oxidante del

ácido nítrico que permite la oxidación de las especies sulfuradas cupríferas y la liberización de este elemento metálico. Las reacciones que tienen lugar son complejas y el que se produzcan depende en gran medida de la concentración de ácidos usada y del tiempo de activación empleado.

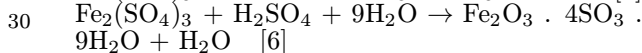
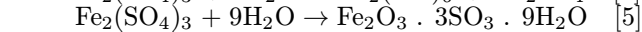
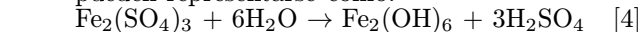
Algunas de las mismas son:



El empleo de mezclas de estos dos ácidos minerales es una ventaja ya que se requiere una menor cantidad de ácido nítrico para el tratamiento de estos sulfuros. Además el empleo de estas mezclas tiene un efecto catalizador, ya que parte del  $\text{HNO}_3$  se regenera por la reacción entre los óxidos de nitrógeno, el agua y el oxígeno.

Una vez realizada la operación de activación o curado, el cobre se solubiliza mediante una etapa de lixiviación con agua a un pH que permita a la vez la precipitación del hierro (III), con lo que se obtienen disoluciones muy puras en cobre.

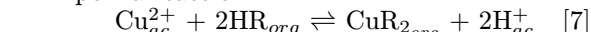
Algunas de las reacciones que tienen lugar pueden representarse como:



aunque dependiendo del pH de la lixiviación, se obtienen precipitados que en realidad son mezclas de hidróxidos, de óxidos hidratados y de sulfatos básicos de hierro (III).

Conseguida la precipitación del hierro y después de los tratamientos convencionales de filtración, etc., el cobre se separa de la disolución de lixiviación mediante extracción con disolventes. En este caso se emplean agentes de extracción de tipo de ácido.

La extracción de cobre estaría representada por la reacción:

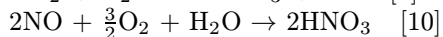
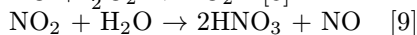
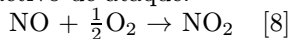


ecuación en la que HR representa la molécula del agente de extracción y org y ac a las respectivas fases orgánicas y acuosas.

A continuación se describe el procedimiento objeto de la presente invención, haciendo referencia a la figura única, que representa un diagrama de flujo simplificado del mismo.

La etapa de activación o curado (etapa A) del material de partida ( $\text{S}_1$ ) se realiza a una temperatura comprendida entre 15 y 45°C, presión atmosférica y en un tiempo comprendido entre 24 y 96 horas. El tiempo de activación depende de la cantidad de material de partida a tratar y de la dosificación de la mezcla de ácidos. Esta mezcla de ácidos está compuesta por los ácidos sulfúrico y nítrico, preferentemente concentrados, y su composición está comprendida entre 1 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /2 kg de  $\text{HNO}_3$  por cada kilogramo del material de partida y 1 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /4 kg de  $\text{HNO}_3$  por cada kilogramo del mineral sulfurado. Durante la etapa de activación se producen vapores nitrosos y/o nítricos ( $\text{NO}_x$ ) que pueden ser recogidos en una torre de absorción (etapa C) para su transformación en  $\text{HNO}_3$  y regenerar parte del

reactivo de ataque:



Realizándose la etapa de activación o curado bajo las condiciones adecuadas, se obtiene un material ( $S_{1A}$ ) que se lleva a la etapa de lixiviación (etapa B), donde se lixivia con agua a presión atmosférica, temperatura comprendida entre 15 y 45°C, preferentemente 20°C y durante un tiempo comprendido entre 15 minutos y dos horas. A la vez que tiene lugar la lixiviación del material, se ajusta el pH de la pulpa entre valores comprendidos entre 2,5 y 4,0 para precipitar el hierro (III). El ajuste del pH se puede llevar a cabo con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ , lechada de cal,  $\text{MgO}$ , etc.

Tras una separación sólido ( $S_2$ )-líquido ( $L_1$ ) a la que pueden seguir otras etapas convencionales, la disolución de lixiviación ( $L_1$ ) pasa a una serie de etapas donde se recupera el cobre. La recuperación del cobre emplea una técnica operativa convencional como es la extracción con disolventes. En el caso de que en la disolución de lixiviación aparecieran otros metales, como el molibdeno, se pueden utilizar además de la mencionada, otras operaciones convencionales (cambio de ion, etc.) para recuperar a estos. El orden y número de estas etapas no es esencial y se puede variar su secuencia según la composición del material de partida.

Como se ha mencionado, la recuperación del cobre se lleva a cabo mediante una etapa de extracción con disolventes (etapa D), que emplea agentes de extracción de tipo ácido, preferentemente que además formen con el cobre compuestos tipo quelato, por ejemplo los productos comerciales LIX 984 y MOC-55TD (LIX es una marca registrada de la firma Henkel y MOC es una marca registrada de Allied Signal).

La extracción de cobre con estos agentes de extracción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 15 y 45°C y un tiempo de residencia comprendido entre 5 y 10 minutos; además el agente de extracción se diluye en un diluyente orgánico alifático y/o aromático, como el queroseno.

La reacción de extracción del metal genera una fase acuosa en la que la concentración de ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, que es equivalente a la del cobre extraído según la estequiometría de la ecuación [7], esta fase acuosa ( $L_2$ ) se llevaría a una etapa de acondicionamiento (etapa F) donde se recuperarían otros metales de interés y se regeneraría el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y por lo tanto la otra parte del reactivo de ataque de la etapa de activación del material sulfurado.

La fase orgánica cargada con cobre ( $L_3$ ) se lleva a una etapa de reextracción (etapa E) donde este metal se reextrae con una disolución ácida sulfúrica ( $L_5$ ), preferentemente electrolito de retorno. De esta etapa de reextracción se obtiene una disolución orgánica regenerada ( $L_4$ ) que se

recircula a otra etapa de extracción y una fase acuosa cargada ( $L_6$ ) de la que se obtendría el metal, como cátodo de cobre, por un procedimiento de electroobtención.

Ejemplo n° 1

Se partió de un concentrado de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) que presentaba la composición que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Elemento	%
Cu	29,0
Fe	27,8
S	31,4

5 gramos de esta materia prima se activaron durante 72 horas a 20°C y presión atmosférica con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico de la siguiente forma, 1<sup>er</sup> día: 6 gramos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 5 gramos de  $\text{HNO}_3$  concentrado, a las 24 horas: 5 gramos de  $\text{HNO}_3$  concentrado, a las 48 horas: 5 gramos de  $\text{HNO}_3$  concentrado, lixiviando a las 24 horas siguientes, a 20°C y presión atmosférica, el material resultante de esta activación con 200  $\text{cm}^3$  de agua y ajustando el pH de la pulpa a 4,0, el tiempo de reacción fue de 15 minutos. Se separó por filtración una disolución que contenía 5,7 g/l de cobre y 0,02 g/l de hierro. Ejemplo n° 2

De la disolución obtenida en el ejemplo n° 1 se tomaron 40  $\text{cm}^3$  y se llevaron a un reactor termostatzado a 20% poniéndose en contacto con 40  $\text{cm}^3$  de una fase orgánica de LIX 984 al 10% v/v en queroseno. La mezcla se agitó durante 10 minutos, dejando a continuación que se separasen las fases. Como consecuencia de esta operación se obtuvo un refinado que contenía 0,18 g/l de cobre, 0,01 g/l de hierro y pH de 1,12, y una fase orgánica cargada con 5,49 g/l de cobre. Ejemplo n° 3

30  $\text{cm}^3$  de la fase orgánica cargada con cobre, obtenida en el ejemplo n° 2, se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C y se añadieron 30  $\text{cm}^3$  de una disolución de 30 g/l de cobre y 150 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la mezcla se agitó durante diez minutos, dejando separar las fases, esta operación se repitió un total de tres veces sobre la misma fase orgánica. Como consecuencia de la operación se obtuvieron las fases cuyas composiciones se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Reextracción	Fase orgánica, g/l Cu	Fase acuosa, g/l Cu
1	1,39	34,1
2	0,89	30,5
3	0,78	30,1

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de minerales sulfurados, **caracterizado** por la activación o curado de los mismos con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, por la lixiviación del material resultante de esta activación con agua a un pH determinado y recuperación del cobre de la disolución mediante extracción con disolventes (empleando agentes de extracción de tipo ácido y que formen compuestos de tipo quelato).

2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el material a tratar puede ser un concentrado de sulfuros de cobre, aunque estos se encuentren impurificados por otros elementos metálicos.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 que se **caracteriza** porque la etapa de activación o curado se lleva a cabo con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, cuya composición está comprendida entre 1 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conc.)/2 kg de  $\text{HNO}_3$  (conc.) y 1 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conc.)/5 kg de  $\text{HNO}_3$  (conc.) por cada kilogramo del material a activar.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 que se **caracteriza** porque la etapa de

activación o curado se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 15 y 45°C, presión atmosférica y un tiempo de reacción superior a 24 horas, siendo esta última variable función de la cantidad del material a tratar y de la dosificación de la mezcla de ácidos.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 **caracterizado** porque el material que resulta de la etapa de activación o curado se lixivia con agua, a valores de pH comprendidos entre 2,5 y 4,0, temperatura comprendida entre 15 y 45°C, presión atmosférica y tiempos de reacción comprendidos entre 15 minutos y 2 horas.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 que se **caracteriza** porque la separación y recuperación del cobre de la disolución de lixiviación se lleva a cabo mediante extracción con disolventes.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 **caracterizado** porque permite la inclusión de etapas adicionales, encaminadas a la separación y recuperación de distintas especies metálicas o no metálicas que estén presentes en el material de partida y a la regeneración de los distintos reactivos de ataque de las diferentes etapas.

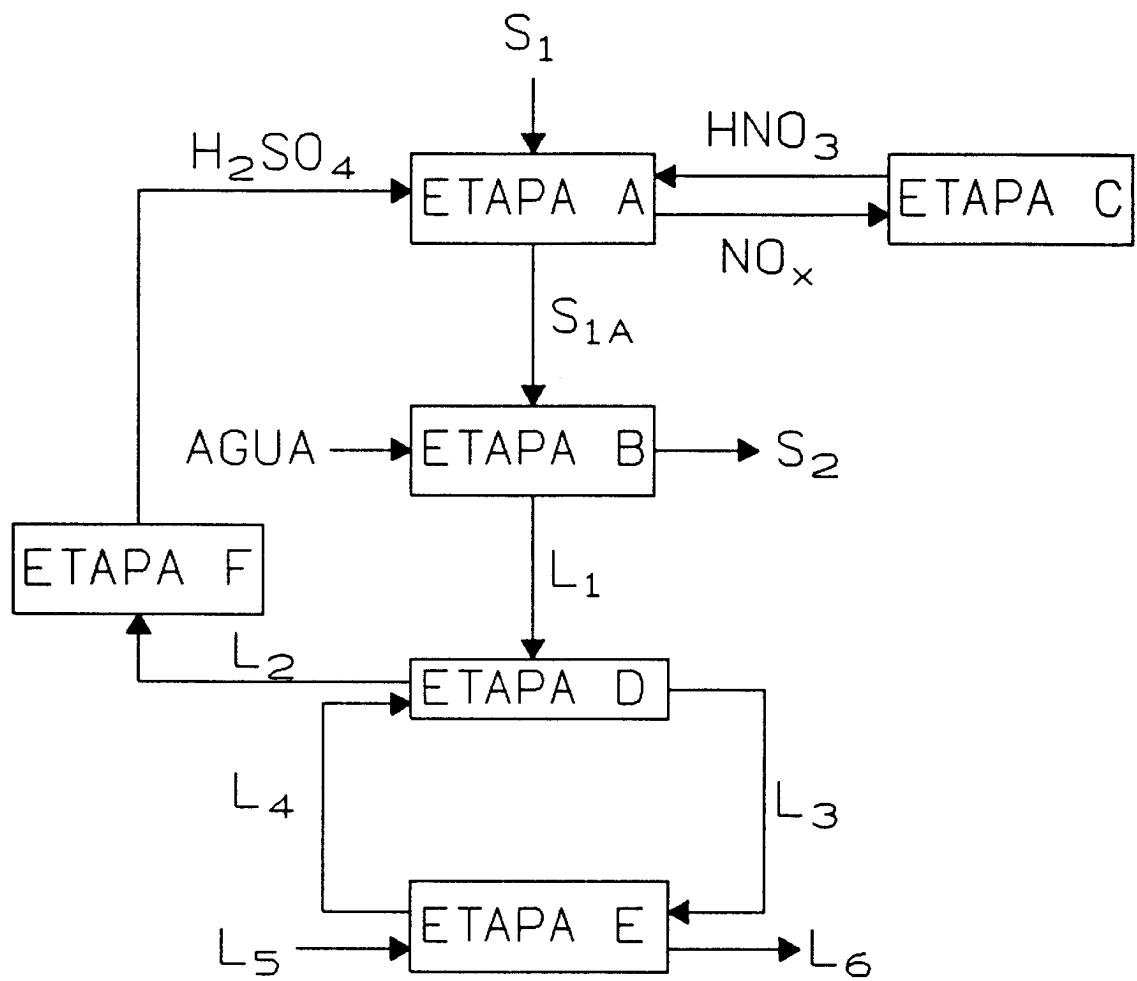
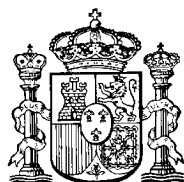


FIGURA UNICA



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 123 417  
⑫ N.º solicitud: 9600941  
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 25.04.96  
⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.<sup>6</sup>: C22B 15/00

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9417216 A (R & O MINING PROCESSING LTD.) 04.08.1994, resumen.	1
A	WO 9605329 A (R & O MINING PROCESSING LTD.) 22.02.1986, resumen.	1-7

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 02.12.98	Examinador J. García-Cernuda Gallardo	Página 1/1
----------------------------------------------	------------------------------------------	---------------